

■ Biblio

【 Print 】

Patent/Publication Number 369727

Title Improved thick film superconductors and preparation thereof

Issued/Publication Date 1999/09/11

Application Date 1995/12/14

Application Number 084113346

IPC H01L-027/18

Inventor ABELL, JOHN STUART GB;
LANGHORN, JASON BARNABAS GB

Applicant JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANYGB

Priority Number 19941219GB19940025528

Abstract An improved superconductor and process for manufacture of the superconductor, said superconductor comprising a precursor compound containing a metal and providing nucleation sites for Y₂BaCuO₅ (211) particles, said particles having a size up to 2 μm. The superconductor has improved flux pinning, critical current density, homogeneity and an increased oxygen content.

Individual F

Patent Right Change

Application Number	084113346
Date of Update	
Granting of a license	NO
Registration of patent mortgage	NO
Transfer of patent right	NO
Succession of patent right	NO
Registration of patent trust	NO
Opposition filed	NO
Request for Invalidation filed	NO
Date of lapse	19990911
Patent revoked	
Date of grant	19990911
Scheduled expiry date	20151213
Due date of annual fee	
Years of annuities paid	000

公告本

339727

369727

申請日期	84.12.14
案 號	841133x6
類 別	1+2/L 2/18

修正
補充 84年4月9日

Int. Cl. 各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	改良之厚膜超導體及其製法 (86年4月修正)
	英 文	IMPROVED THICK FILM SUPERCONDUCTORS AND PREPARATION THEREOF
二、發明人	姓 名	1. 約翰斯達特艾貝爾 John Stuart ABELL 2. 傑森伯納貝斯蘭赫 Jason Barnabas LANGHORN
	國 籍	1. 英國 2. 英國
	住、居所	1. 英國伯明罕 B17 0EU 哈伯恩瑪格瑞特路 27 號 2. 英國約克夏 Y07 1AU 雪斯克長街 52 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	詹森馬西公司 Johnson Matthey Public Limited Company
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 EC1N 8JP 倫敦哈頓園 78 號
	代 表 人 姓 名	艾恩卡邁克爾韋區阿特 Ian Carmichael, WISHART

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4 規格 (210×297公釐)

裝

訂

線

煩請委員明示，本局係依據專利法及相關法規辦理，原實地內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

英 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
1994年12月19日 9425528.8

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：改良之厚膜超導體及其製法)

一種經改良之超導體和超導體的製法，該超導體係一種厚膜超導體，其係由超導體基質，先驅物質相所提供之成核位置和藉由先驅物質相成核之 $Y_2 BaCuO_5$ (211) 粒子所組成，其中該先驅物質相係 $Ba_4 CuM_2 O_9$ 且 M 是一或多個鉑群金屬，且粒子沿某一個軸的大小至多到 $2 \mu m$ 。此超導體可以改善磁通釘住，臨界電流密度，均勻性和增量含氧量。

英文發明摘要 (發明之名稱：IMPROVED THICK FILM SUPERCONDUCTORS AND) PREPARATION THEREOF

An improved superconductor and process for manufacture of the superconductor, said superconductor comprising a precursor compound containing a metal and providing nucleation sites for $Y_2 BaCuO_5$ (211) particles, said particles having a size up to $2 \mu m$. The superconductor has improved flux pinning, critical current density, homogeneity and an increased oxygen content.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

本發明係關於經改良之超導體的材料和製造厚膜超導體的程序。

許多金屬已經顯示，當外加溫度朝絕對溫度減少的時候，它們的電阻會隨著減少。在低於臨界溫度(T_c)時，某些材料的電阻值會快速地降到零；這種現象稱為“超導性”(super conductivity)。在實際應用上，超導體的冷卻是利用液態氮(沸點大約在4K)且／或液態氮(沸點在77K)來達成。液態氮是較受歡迎的冷卻劑，因為它便宜，同時易於掌握且有大的熱流(即，液態氮可以快速地將熱從表面轉移出去)。

1911年歐涅斯(Onnes)首先發現超冷卻汞(super-cooled mercury)的超導態。後續的研究顯示有許多超導的材料系統，而且以含有錫、鉍、鎳和釷等元素之以氧化銅為基料的相對地較接近之系統已經發現。這些超導材料被發現在本質上有某些較差的物理性質；包括低的臨界電流密度(J_c)特性和較差的磁場應用關係。

一般相信低 J_c 是由於：材料的本質非等向性，在某個結晶方向具有增加的超導性；在結晶態的邊界(grain boundaries)存在著較弱的連結；以及區域非齊性和本體(bulk)超導體的低密度等問題。曾經企圖利用像金屬溶液編織成長(MTG)、淬火和金屬溶液成長及金屬溶液-粉末-金屬溶液-成長(MPMG)等這樣的製程技術增加 J_c 。這些技術的目的是藉由超導基質(superconducting matrix

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

)的結晶編織增加 J_c 。而且將經控制大小的磁通釘住中心引入基質中。這些技術先天上的缺點就是金屬溶液 - 淬火的過程很難控制，以及對大的本體材料與其他材料格式而言，在技術上是不切實際的。

超導體的可能實際利用是不同的，包含醫學技術、微波元件、運輸、磁能儲存、功率產生和傳送、漏電流限制器和電子應用，像接觸材料與印刷電路板，由於增加效率。他們的使用會導致重大的能量儲存和減少等效大小。超導體可能以多種格式(formats)來使用，包括本體材料(bulk material)、導線和磁帶(tapes)、薄膜、厚膜和單晶。

在鈮基料超導系統(YBCO)中，當熱處理之前加入少量的鉑到 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123)超導體裡的時候，系統中原有的 Y_2BaCuO_5 (211)沈澱物會大量提煉出來，而且分佈在整個基質之中。211相位的提煉使得可得到較高的 J_c 值。同時發現 211 粒子良好的散佈能夠抑制破裂，增加氧的擴散速率而且能作為且 / 或引進有利於增加 J_c 是有利的磁通釘住中心。

產生 211 相位之提煉的機制並不完全瞭解，無論如何，一般相信鉑(係以複合化合物 $Ba_4Cu_{1+x}Pt_{2-x}O_{9-z}$ 之形式存在)是在材料的金屬溶液編織中當作 211 相位的異質性成核(heterogeneous nucleation)的位置。在 YBCO 中有兩種其他常見的相， $BaCuO_2$ 和 CuO ，當這兩種相是為主要

五、發明說明()

相時，會不利於超導體的性質。

吉田(Yoshida M.)等人所發表的論文(發表在 Physica C 185-189(1991)2409-2410)報告了鉑群金屬(PGMs)加到 YBCO(123)的效應。鉑和銨發現可以增加 J_c ，然而其他金屬的效應即使有也微乎其微。PGMs被加到 YBCO(123)的量到達本體材料重量百分比之 1.0%，而且受到部份熔融和緩慢冷卻處理。這裡所考慮之 211 粒子被觀察具有大量提煉的表面形態。在基質中對 211 粒子的成核而言， $Ba_4CuPt_2O_9$ (0412) 化合物被提議能當作適當的位置。因為它顯示與 211 相位的晶格相當匹配(matching)。最近由 Jong-Hyun Park 等人所發表的論文(刊在 Journal of Materials Science: Materials in Electronics 4 (1993), 77-82 頁)報告了他們的工作是證實鉑是否單獨地提供成核位置或是以跟化合物 $Ba_4CuPt_2O_9$ 為形式。後者被當作 211 粒子的成核位置。在部份金屬溶解過程中將 1 個重量百分比的 $Ba_4CuPt_2O_9$ 加到 YBCO(123) 的本體樣品中。

一經公告之歐洲專利申請(Published European Patent application)EP 0493007A1(國際超導技術中心)發表了一個由稀土族氧化物超導材料所組成的超導材料，如 $YBa_2Cu_3O_y$ ，其中包含了 0.01-5.0 個重量百分比的鉑或銨。將原料 Y，Ba 和 Cu 與鉑或銨組合在一起，然後去作溶解處理，慢慢冷卻，最後再在 500℃ 的溫度下加熱

五、發明說明 ()

24小時。經過計算之後的 J_c 值可以到達 $1.6 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ 。EP 0537363 A1 (國際超導技術中心) 描述了利用 MPMG 法將鉑摻進原料中形成 $\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{PtO}_y$ 以產生本體超導體 (bulk superconductor)。鉑粉的平均粒子直徑在 $0.1-10 \mu\text{m}$ 之間，而摻入的量是 0.2-2.0 個重量百分比，可得到 $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ 的 J_c 值。

製作本體超導材料的另一個方法發表在 EP 0587326 A1。在這種方法中，鉑 (金屬粉末或氧化物) 將加到粉狀的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和 Y_2BaCuO_5 中。少許銀的摻入也可能提供破裂形成物彈性。YBCO 加入 $\text{Ba}_2\text{CuPt}_2\text{O}_9$ 的量為 2-6 個重量百分比的範圍；而銻可以取代鉑，對加鉑和銻所得到的 J_c 值分別是 1.7×10^4 和 $1.8 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ 。這種方法包括部份金屬溶解步驟。

就如前面所說明的，雖然將本體超導體 J_c 值增加到某個值是可能的，但是相同的情形並不適用於厚膜超導體。許多以前對於長在不同基板 (substrates) 上之 YBCO 厚膜的超導性質的研究，顯示特徵和性質係由基板材料和膜的製程條件所決定。在鋁的基材上，YBCO 厚膜的成長和製程已經觀察到 (相對於本體溶解處理的材料) 具有較差的質，其 J_c 值在 100 A cm^{-2} 的範圍內且遷移溫度 (transition temperatures) 約為 90K (請參考由 T.C. Shields 等人所發表的論文，刊登在 Supercond. Sci. Technol. 第 5 期之 627-633 頁 (1992 年))。

五、發明說明()

YBCO厚膜可藉由成長在氧化鈮-安定氧化鋯(YSZ)的基板上面大大地增加超導特性，使得 $1.5 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ 的 J_c 和92K的 T_c 可以很輕易地得到(請參考由Y.J.Bi等人刊登在Mat.Sci.Eng.B第21期之19-25頁(1993年)的論文)。

YBCO厚膜加入某些物質之後，材料的超導特性會增加。例如加入 BaSnO_3 之後， J_c 值會增加到 $2 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ (T.C. Shields等人刊登在Physica C等249期，387-395頁(1995年)的論文)，而且濃度經控制之銀的摻入可以使 J_c 值增加到 $3 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ (參考M.J.Day等人刊登在Physica C第185-189期，2395-2396頁(1992)的文章)。藉著不同的PGM摻入方法，已觀察到這些添加物設置膜的微結構，如材料的通量釘住能力，增加。到目前為止，這是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 厚膜報告中最大的轉移 J_c 值。

本發明的目的是提供一個改良過的超導材料可以提昇 J_c 值。

本發明所提出的厚膜超導體由一個超導體基質、先驅物質相(precursor phase)所提供的成核位置和先驅物質相成核之 Y_2BaCuO_5 (211)晶粒所組成，其中晶粒沿某一軸的大小約為 $2 \mu\text{m}$ 。

這種大小之211晶粒的優點就是彼等晶粒將會均勻地沈澱於基質中。而且這些較小的沈澱物能增加表面曲率，因此有較多的凹陷(defects)與211/123介面結合，結果沈澱物增加了磁通釘住(flux pinning)和 J_c 。

五、發明說明 ()

較佳之超導基質為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123)。

先驅物質相可能是 $\text{Ba}_4\text{CuM}_2\text{O}_9$ ，其中 M 是一個或更多的 PGM。先驅物質材料的作用是作為成長 211 相位的成核位置，此係因為兩個相位的晶格接近匹配 (matching)。

可以從鉤、銻、鉍或相關組合物中選擇較佳的 M。

較佳的 Y_2BaCuO_5 (211) 粒子具有高的表面曲率。粒子可能是針狀的，因為從成核位置在某個結晶軸是比較容易成長的；或者是本質上為珠狀之較小的粒子。

亦提供超導體的製程，由下列步驟組成：

- (i) 組合 BaCO_3 、 CuO 和 Y_2O_3 ，然後吹乾；
- (ii) 組合 BaO 、 CuO 和 PGM，而陽離子比為 4:1:2，在 800°C 下煅燒 36 小時，視需要可每隔一段時間予以研磨；
- (iii) 組合步驟 (i) 和步驟 (ii) 的生成物；
- (iv) 在基材上成長超導體；和
- (v) 金屬溶液編織超導體。

較佳製程的步驟如下：

- i. BaCO_3 、 CuO 和 Y_2O_3 直接組合和反應，利用
 - (a) 使用高純度的鈮氧 - 安定氧化鋯 (YSZ) 研磨介質 (乙醇中) 於密封的聚乙烯瓶內進行球研磨，在 100°C 的溫度烘乾 24 小時，接著用中間的研磨步驟之固態煅燒技術 (calcination technique) 在 900°C 下 24 小時起反應作用；
 - (b) 從硝酸鹽溶液噴乾且反應；
- ii. 在聚乙烯瓶中用球研磨 BaO 、 CuO 和 PGM 的組合物。

五、發明說明()

其陽離子比為4:1:2，且在乙醇中用YSZ當作研磨介質(milling media)，100℃下24小時烘乾，然後在800℃下36小時燒成粉末，在此此期間用研磨以保證完全反應；

iii.組合步驟i和ii的生成物；

iv.篩子(screen)把超導體印在適當的基材上；且

v.在通氧的環境中金屬溶液編織超導體。

超導體與有機結合劑適當地組合而產生墨水(ink)，然後以篩子印刷沈積在鈮氧-安定氧化鋅的基材上。其他本項技術者熟知之沈積成長法亦可使用。

本發明將藉由不想成為發明限制的例子予以描述。

例 1

YBCO粉加入鉑粉且／或銻粉

超導陶瓷(superconduction ceramic)YBCO粉末利用噴乾技術予以合成。摻入YBCO(123)粉的鉑粉且／或銻粉(0.8-2.5 μm)的重量百分比為0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0和5.0，而且每一個樣品是密切地混合的。在通氧的環境下，進行成品粉末之微熱分析(DTA)。結果顯示，當YBCO粉中添加鉑且／或銻時，在約670℃時觀察到發與YBCO發生反應。這個反應與加入之鉑且／或銻的濃度和粒子大小有關。此反應被認為是0412化合物形成的一個原因，因此在基質內導致富含銅(CuO , BaCuO_2)的反應生成物的產生。

摻入粉末以製作厚膜，而且製程在1大氣壓下，通氧

五、發明說明 ()

、溫度 1050°C 的爐管中進行，加熱速率為 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，然後以 $4^{\circ}\text{C -}900^{\circ}\text{C}$ 及 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 冷卻速率降到室溫。隨系統中鉑且 / 或銨的添加量增加，第二相位的增量亦產生。

在使用 0.15 重量百分比的鉑加入量，可以得到最大增量的 J_c 值，在 77K 時轉移 J_c 值高於 $4 \times 10^3 \text{ A cm}^{-2}$ 。當摻雜的量高於這個百分比的時候，由於產生大量的第二相位所以會得到較差的超導特性。而摻入銨可以使 J_c 值增加到 $2.8 \sim 3 \times 10^3 \text{ A cm}^{-2}$ 。

例 2

合成與添加 $\text{Ba}_4\text{CuM}_2\text{O}_9$ ，而 M 為 PGM

BaO 、 CuO 粉和 PGM 粉（一個或更多的鉑、銨、鈦）按照 4:1:2 的比例混合在裝有乙醇的聚乙烯容器內，用 YSZ 研磨球研磨 1 小時，然後在 100°C 下烘乾 12 小時，最後再用 800°C 的溫度，36 小時的時間燒成粉末，其中每 12 個小時有一中間的研磨階段，以保證完全反應。結果會有兩組材料產生，一個在空氣中處，而另一個在氧氣中處理。

在氧氣中煅燒的材料比在空氣中更完全反應，所產生的含 PGM 之相位是 $\text{Ba}_4\text{Cu}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{9-z}$ (0412)。在該溫度下的反應被認為係由擴散控制的（因為此溫度下沒有出現液相），而且觀察到 PGM 加入的粒子愈小（即表面積增加）反應就愈快。使用電子微探測分析 (EPMA) 進行粉末的進一步分析，顯示與銨和漸增之鈦合成的 0412，實際上在

五、發明說明()

煨燒之後的齊性較差。

此相的第一部分加入 123 YBCO 粉並進行 DSC / DTA 分析。在這些摻雜的材料中並沒有觀察到 670℃ 的反應。之後產生厚膜和作特性描述。在 77K，沒有外加電場且加入約 0.4 個重量百分比的鉑，可以得到高於 $6 \times 10^3 \text{ A cm}^{-2}$ 的最佳轉移臨界電流密度。

正合成之 0412 相位粉 ($d_{50} = 3.7 \mu\text{m}$) 的第二部份是在高速氧化鋯球研磨機作精密的研磨 1 小時。粉末直徑的大小變成相當的小 ($d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$)。在 77K、沒有外加電場，以及加入約為 0.3 個重量百分比的鉑在合成之後可以得到高於 $7 \times 10^3 \text{ A cm}^{-2}$ 的最佳 J_c 值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紛

六、申請專利範圍

第 84113346 號 "改良之厚膜超導體及其製法" 專利案

(86年 4月 修正)

六 申請專利範圍

1. 一種厚膜超導體，其係由超導體基質，先驅物質相所提供之成核位置和藉由先驅物質相成核之 $Y_2 BaCuO_5$ (211) 粒子所組成，其中該先驅物質相係 $Ba_4 CuM_2 O_9$ 且 M 是一或多個鉑群金屬 (PGMs)，且粒子沿某一個軸的大小至多到 $2 \mu m$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之超導體，其中基質是 $YBa_2 Cu_3 O_{7-x}$ (123)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之超導體，其中 M 擇自下列之群：鉑、銨或鈮，或它們的組合。
4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之超導體，其中之 $Y_2 BaCuO_5$ (211) 粒子具有高的表面曲率。
5. 如申請專利範圍第 4 項之超導體，其中粒子實際上是針狀或略為球狀的。
6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的超導體之方法，其包括下列步驟：
 - i) 組合 $BaCO_3$ 、 CuO 和 $Y_2 O_3$ ，然後吹乾，
 - ii) 組合 BaO 、 CuO 和 鉑，陽離子的比為 4:1:2，在 $800^\circ C$ 下煨燒 36 小時，同時研磨，
 - iii) 組合步驟 i) 和 ii) 的生成物，
 - iv) 在基板上沈積超導體，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

v) 金屬溶液編織超導體。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中使用網板印刷將與墨水(ink)組合的超導體沈積在氯化釔-安定氯化鋁基板上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂